

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-167711

(43)公開日 平成10年(1998)6月23日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C01B 25/37			C01B 25/37	M
B01J 27/198			B01J 27/198	Z
// C07B 35/02			C07B 35/02	
61/00	300		61/00	300
C07D307/89			C07D307/89	C
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全10頁)				

(21)出願番号	特願平9-82937	(71)出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22)出願日	平成9年(1997)4月1日	(72)発明者	羽柴 秀人 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
(31)優先権主張番号	特願平8-79019	(72)発明者	中島 章能 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
(32)優先日	平8(1996)4月1日	(72)発明者	東 伸一 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 八田 幹雄 (外1名)
(31)優先権主張番号	特願平8-79851		
(32)優先日	平8(1996)4月2日		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		
(31)優先権主張番号	特願平8-268235		
(32)優先日	平8(1996)10月9日		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

(54)【発明の名称】 バナジウムーリン系酸化物、その製造方法、該酸化物からなる気相酸化用触媒および炭化水素類の部分気相酸化方法

## (57)【要約】

【課題】 酸化水素類の部分気相酸化触媒として有用な新規なバナジウムーリン系酸化物、その用途を提供する。

【解決手段】 X線回折スペクトル (対陰極Cu-K $\alpha$ )において、回折角 $2\theta$  ( $\pm 0.2^\circ$ ) が $18.5^\circ$ 、 $23.0^\circ$ 、 $28.4^\circ$ 、 $29.9^\circ$  および $43.1^\circ$ の主要ピークを有し、かつ回折角 $2\theta$  ( $\pm 0.2^\circ$ ) =  $23.0^\circ$  および $28.4^\circ$ のピークの強度比が下記範囲内にあるバナジウムーリン系酸化物：  
 $0.3 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.7$   
ただし、 $I(23.0)$  および  $I(28.4)$  は、それぞれ、回折角 $2\theta$  ( $\pm 0.2^\circ$ ) =  $23.0^\circ$  および $28.4^\circ$ のピークの強度を示す。その製造方法、該酸化物からなる気相酸化用触媒および炭化水素類の部分気相酸化方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 X線回折スペクトル（対陰極Cu-K $\alpha$ ）において、回折角 $2\theta$ （ $\pm 0.2^\circ$ ）が $18.5^\circ$ 、 $23.0^\circ$ 、 $28.4^\circ$ 、 $29.9^\circ$ および $43.1^\circ$ の主要ピークを有し、かつ回折角 $2\theta$ （ $\pm 0.2^\circ$ ） $= 23.0^\circ$ および $28.4^\circ$ のピークの強度比が下記範囲内にあるバナジウムーリン系酸化物。

$$0.3 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.7$$

ただし、 $I(23.0)$ および $I(28.4)$ は、それぞれ、回折角 $2\theta$ （ $\pm 0.2^\circ$ ） $= 23.0^\circ$ および $28.4^\circ$ のピークの強度を示す。

【請求項2】  $0.35 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.65$

である請求項1に記載のバナジウムーリン系酸化物。

【請求項3】  $0.4 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.6$

である請求項1に記載のバナジウムーリン系酸化物。

【請求項4】 バナジウム／リン（原子比）が $1/0.9 \sim 1/1.2$ である請求項1に記載のバナジウムーリン系酸化物。

【請求項5】 有機溶媒中で4価のバナジウム化合物とリン化合物とを $60 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲の温度で反応させ、得られる反応生成物を焼成することからなるX線回折スペクトル（対陰極Cu-K $\alpha$ ）において、回折角 $2\theta$ （ $\pm 0.2^\circ$ ）が $18.5^\circ$ 、 $23.0^\circ$ 、 $28.4^\circ$ 、 $29.9^\circ$ および $43.1^\circ$ の主要ピークを有し、かつ回折角 $2\theta$ （ $\pm 0.2^\circ$ ） $= 23.0^\circ$ および $28.4^\circ$ のピークの強度比が下記範囲内にあるという性質を有するバナジウムーリン系酸化物の製造方法。

$$0.3 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.7$$

ただし、 $I(23.0)$ および $I(28.4)$ は、それぞれ、回折角 $2\theta$ （ $\pm 0.2^\circ$ ） $= 23.0^\circ$ および $28.4^\circ$ のピークの強度を示す。

【請求項6】 バナジウム／リン（原子比）が $1/0.9 \sim 1/1.2$ である請求項5に記載のバナジウムーリン系酸化物の製造方法。

【請求項7】 反応温度が $80 \sim 140^\circ\text{C}$ である請求項5に記載のバナジウムーリン系酸化物の製造方法。

【請求項8】 有機溶媒中で5価のバナジウム化合物を還元し、ついでリン化合物と $60 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲の温度で反応させ、得られる反応生成物を焼成した後、活性化することからなるX線回折スペクトル（対陰極Cu-K $\alpha$ ）において、回折角 $2\theta$ （ $\pm 0.2^\circ$ ）が $18.5^\circ$ 、 $23.0^\circ$ 、 $28.4^\circ$ 、 $29.9^\circ$ および $43.1^\circ$ の主要ピークを有し、かつ回折角 $2\theta$ （ $\pm 0.2^\circ$ ） $= 23.0^\circ$ および $28.4^\circ$ のピークの強度比が下記範囲内にあるという性質を有するバナジウムーリン系酸化物の製造方法。

$$0.3 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.7$$

ただし、 $I(23.0)$ および $I(28.4)$ は、それ

ぞれ、回折角 $2\theta$ （ $\pm 0.2^\circ$ ） $= 23.0^\circ$ および $28.4^\circ$ のピークの強度を示す。

【請求項9】 バナジウム／リン（原子比）が $1/0.9 \sim 1/1.2$ である請求項8に記載のバナジウムーリン系酸化物の製造方法。

【請求項10】 反応温度が $80 \sim 140^\circ\text{C}$ である請求項8に記載のバナジウムーリン系酸化物の製造方法。

【請求項11】 X線回折スペクトル（対陰極Cu-K $\alpha$ ）において、回折角 $2\theta$ （ $\pm 0.2^\circ$ ）が $18.5^\circ$ 、 $23.0^\circ$ 、 $28.4^\circ$ 、 $29.9^\circ$ および $43.1^\circ$ の主要ピークを有し、かつ回折角 $2\theta$ （ $\pm 0.2^\circ$ ） $= 23.0^\circ$ および $28.4^\circ$ のピークの強度比が下記範囲内にあるバナジウムーリン系酸化物を含有してなる気相酸化用触媒。

$$0.3 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.7$$

ただし、 $I(23.0)$ および $I(28.4)$ は、それぞれ、回折角 $2\theta$ （ $\pm 0.2^\circ$ ） $= 23.0^\circ$ および $28.4^\circ$ のピークの強度を示す。

【請求項12】  $0.35 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.65$

である請求項11に記載の気相酸化用触媒。

【請求項13】  $0.4 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.6$

である請求項11に記載の気相酸化用触媒。

【請求項14】 バナジウム／リン（原子比）が $1/0.9 \sim 1/1.2$ である請求項11に記載の気相酸化用触媒。

【請求項15】 炭化水素数を分子状酸素含有ガスを用いて部分気相酸化するに際し、触媒としてX線回折スペクトル（対陰極Cu-K $\alpha$ ）において、回折角 $2\theta$ （ $\pm 0.2^\circ$ ）が $18.5^\circ$ 、 $23.0^\circ$ 、 $28.4^\circ$ 、 $29.9^\circ$ および $43.1^\circ$ の主要ピークを有し、かつ回折角 $23.0^\circ$ および $28.4^\circ$ のピークの強度比が下記範囲内にあるという性質を有するバナジウムーリン系酸化物を用いることによりなる部分気相酸化方法。

$$0.3 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.7$$

ただし、 $I(23.0)$ および $I(28.4)$ は、それぞれ、回折角 $2\theta$ （ $\pm 0.2^\circ$ ） $= 23.0^\circ$ および $28.4^\circ$ のピークの強度を示す。

【請求項16】 炭化水素類は、炭素数3～5の脂肪族炭化水素類である請求項15に記載の部分気相酸化方法。

【請求項17】 脂肪族炭化水素の炭化原子数は4である請求項16に記載の部分気相酸化方法。

【請求項18】 炭素原子数4の脂肪族炭化水素はブタンであり、かつ部分酸化物は無水マレイン酸である請求項17に記載の部分気相酸化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定のX線回折パ

ターンを有する新規なバナジウムーリン系酸化物、その製造方法、該酸化物からなる気相酸化用触媒および炭化水素類の部分気相酸化方法に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】従来、バナジウムーリン系の酸化物については、種々研究がなされており、これらの酸化物についての物性および用途の開発も同時に行なわれている。特にバナジウムーリン系酸化物はブタン、ブテン、ブタジエンなどの炭素数4の炭化水素(C4炭化水素)の気相酸化による無水マレイン酸の製造に有効であることはよく知られている。また、バナジウムーリン系酸化物の触媒有効成分は(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の組成を有する結晶性酸化物であるピロリン酸ジバナジルであることもよく知られている。このピロリン酸ジバナジルは、その前駆体であるオルトリン酸一水素バナジル(VOHPO<sub>3</sub>・0.5H<sub>2</sub>O)を合成し、この前駆体を焼成し、さらに活性化処理と呼ばれる不活性ガス、あるいはブタンなどの炭化水素ガスと空気との混合ガス気流下での焼成により、この前駆体からのトポクチックな転移により得られる。

【0003】n-ブタン、1-ブテン、2-ブテン、ブタジエンまたはこれらの混合物(本発明においては、これらを総称して「C4炭化水素」という。)をバナジウムーリン系触媒の存在下に気相酸化することにより無水マレイン酸が得られることはよく知られているところであり、既に多くの改良されたバナジウムーリン系触媒および製造方法が提案されている。

【0004】これら改良バナジウムーリン系触媒としては、その調製法によって特定されたもののほかに、X線回折ピークのパターンによって特定されたものもある

(特開昭53-61588号、同56-41816号、同56-45815号、同59-132938号、特開平5-15781号各公報など)。そして、バナジウムーリン系触媒においては、バナジウムが5価であるよりも4価付近の状態にあるものが無水マレイン酸の製造には好ましいとされている(特開昭50-35088号、同56-41816号各公報など)。

【0005】また、バナジウムーリン系触媒を用いたC4炭化水素の気相酸化を実施する際の反応条件を改良したものもある(特開昭61-191680号、同61-251678号各公報など)。

【0006】そして、無水マレイン酸製造用触媒としてのバナジウムーリン系酸化物の製造方法については前記公報のほかにも多くの文献に記載されており、例えば、B. K. Hodnett, ed., Catalysis Today, Vol. 1, No. 5 (1987)に詳細に記載されている。

$$(2) \quad 0.35 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.65$$

である前記(1)に記載のバナジウムーリン系酸化物。

$$(3) \quad 0.4 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.6$$

【0007】しかしながら、従来のバナジウムーリン系酸化物は、気相酸化、例えばブタンの気相酸化による無水マレイン酸製造用の触媒として使用する場合に、触媒活性が十分でなく、比較的低い温度での触媒活性が劣ることから、工業的に有利な条件で無水マレイン酸を製造する場合には無水マレイン酸の収率が低いという問題があった。また、従来のバナジウムーリン系触媒においては、バナジウムの価数変動するため、初期の触媒性能を有するバナジウムーリン系触媒が製造できる場合とできない場合があり、その結果、無水マレイン酸の収率が触媒のロットによって変動するという工業的実施においては極めて不都合な問題もあった。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、上記のような従来のバナジウムーリン系酸化物触媒の欠点を解決し、気相酸化反応に好適なバナジウムーリン系酸化物を提供することにある。

【0009】本発明の他の目的は、特定のX線回折パターンを有する新規なバナジウムーリン系酸化物およびその製造方法を提供することにある。

【0010】本発明のさらに他の目的は、触媒性能に関し再現性よく製造できる新規なバナジウムーリン系酸化物を提供することにある。

【0011】本発明の別の目的は、上記バナジウムーリン系酸化物よりなる気相酸化用触媒を提供することにある。

【0012】本発明のさらに別の目的は、炭化水素類の部分気相酸化方法を提供することにある。

【0013】本発明の他の目的は、炭素原子数4の炭化水素類の部分気相酸化による無水マレイン酸の製造方法を提供することにある。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】上記諸目的は、下記

(1)～(18)によって達成される。

【0015】(1) X線回折スペクトル(対陰極Cu-Kα)において、回折角2θ(±0.2°)が18.5°、23.0°、28.4°、29.9°および43.1°の主要ピークを有し、かつ回折角2θ(±0.2°)=23.0°および28.4°のピークの強度比が下記範囲内にあるバナジウムーリン系酸化物。

#### 【0016】

$$0.3 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.7$$

ただし、I(23.0)およびI(28.4)は、それぞれ、回折角2θ(±0.2°)=23.0°および28.4°のピークの強度を示す。

#### 【0017】

#### 【0018】

である前記(1)に記載のバナジウムーリン系酸化物。

【0019】(4) バナジウム／リン(原子比)が1/0.9~1/1.2である前記(1)に記載のバナジウムーリン系酸化物。

【0020】(5) 有機溶媒中で4価のバナジウム化合物とリン化合物とを60~150℃の範囲の温度で反応させ、得られる反応生成物を焼成することからなるX線回折スペクトル(対陰極Cu-K $\alpha$ )において、回折角 $2\theta$ ( $\pm 0.2^\circ$ )が18.5°、23.0°、28.4°、29.9°および43.1°の主要ピークを有し、かつ回折角 $2\theta$ ( $\pm 0.2^\circ$ )=23.0°および28.4°のピークの強度比が下記範囲内にあるという性質を有するバナジウムーリン系酸化物の製造方法。

【0021】

$0.3 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.7$

ただし、I(23.0)およびI(28.4)は、それぞれ、回折角 $2\theta$ ( $\pm 0.2^\circ$ )=23.0°および28.4°のピークの強度を示す。

【0022】(6) バナジウム／リン(原子比)が1/0.9~1/1.2である前記(5)に記載のバナジウムーリン系酸化物の製造方法。

【0023】(7) 反応温度が80~140℃である前記(5)に記載のバナジウムーリン系酸化物の製造方法。

【0024】(8) 有機溶媒中で5価のバナジウム化合物を還元し、ついでリン化合物と60~150℃の範囲の温度で反応させ、得られる反応生成物を焼成した後、活性化することからなるX線回折スペクトル(対陰極Cu-K $\alpha$ )において、回折角 $2\theta$ ( $\pm 0.2^\circ$ )が

(12)  $0.35 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.65$

である前記(11)に記載の気相酸化用触媒。

(13)  $0.4 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.6$

である前記(11)に記載の気相酸化用触媒。

【0032】(14) バナジウム／リン(原子比)が1/0.9~1/1.2である前記(11)に記載の気相酸化用触媒。

【0033】(15) 炭化水素数を分子状酸素含有ガスを用いて部分気相酸化するに際し、触媒としてX線回折スペクトル(対陰極Cu-K $\alpha$ )において、回折角 $2\theta$ ( $\pm 0.2^\circ$ )が18.5°、23.0°、28.4°、29.9°および43.1°の主要ピークを有し、かつ回折角23.0°および28.4°のピークの強度比が下記範囲内にあるという性質を有するバナジウムーリン系酸化物を用いることによりなる部分気相酸化方法。

【0034】

$0.3 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.7$

ただし、I(23.0)およびI(28.4)は、それぞれ、回折角 $2\theta$ ( $\pm 0.2^\circ$ )=23.0°および28.4°のピークの強度を示す。

18.5°、23.0°、28.4°、29.9°および43.1°の1要ピークを有し、かつ回折角 $2\theta$ ( $\pm 0.2^\circ$ )=23.0°および28.4°のピークの強度比が下記範囲内にあるという性質を有するバナジウムーリン系酸化物の製造方法。

【0025】

$0.3 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.7$

ただし、I(23.0)およびI(28.4)は、それぞれ、回折角 $2\theta$ ( $\pm 0.2^\circ$ )=23.0°および28.4°のピークの強度を示す。

【0026】(9) バナジウム／リン(原子比)が1/0.9~1/1.2である前記(8)に記載のバナジウムーリン系酸化物の製造方法。

【0027】(10) 反応温度が80~140℃である前記(8)に記載のバナジウムーリン系酸化物の製造方法。

【0028】(11) X線回折スペクトル(対陰極Cu-K $\alpha$ )において、回折角 $2\theta$ ( $\pm 0.2^\circ$ )が18.5°、23.0°、28.4°、29.9°および43.1°の主要ピークを有し、かつ回折角 $2\theta$ ( $\pm 0.2^\circ$ )=23.0°および28.4°のピークの強度比が下記範囲内にあるバナジウムーリン系酸化物を含む有してなる気相酸化用触媒。

【0029】

$0.3 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.7$

ただし、I(23.0)およびI(28.4)は、それぞれ、回折角 $2\theta$ ( $\pm 0.2^\circ$ )=23.0°および28.4°のピークの強度を示す。

【0030】

【0031】

【0035】(16) 炭化水素類は、炭素数3~5の脂肪族炭化水素類である前記(15)に記載の部分気相酸化方法。

【0036】(17) 脂肪族炭化水素の炭化原子数は4である前記(16)に記載の部分気相酸化方法。

【0037】(18) 炭素原子数4の脂肪族炭化水素はブタンであり、かつ部分酸化物は無水マレイン酸である前記(17)に記載の部分気相酸化方法。

【0038】

【発明の実施の形態】本発明によるバナジウムーリン系酸化物は、X線回折スペクトル(対陰極Cu-K $\alpha$ )において、回折角 $2\theta$ ( $\pm 0.2^\circ$ )が18.5°、23.0°、28.4°、29.9°および43.1°の主要ピークを有し、かつ回折角 $2\theta$ ( $\pm 0.2^\circ$ )=23.0°および28.4°のピークの強度比が、下記範囲内にあるものである。

【0039】

50  $0.3 \leq I(23.0) / I(28.4) \leq 0.7$

ただし、I (23.0) および I (28.4) は、それぞれ回折角  $2\theta$  ( $\pm 0.2^\circ$ ) = 23.0° および 28.4° のピークの強度を示す。

【0040】特にピークの強度比である I (23.0) / I (28.4) が 0.35 ~ 0.65、さらには 0.4 ~ 0.6 の範囲内にあるものが好適である。

【0041】本発明によるバナジウムーリン系酸化物は、従来公知のバナジウムーリン系酸化物に比べて、非常に強いピークが回折角  $2\theta$  ( $\pm 0.2^\circ$ ) = 28.4° にある点に特徴がある。

【0042】本発明によるバナジウムーリン系酸化物は、つぎのようにして製造される。

#### 【0043】工程 (1)

本発明の方法によれば、先ず、有機溶媒中で 4 価のバナジウム化合物とリン化合物とを 60 ~ 150°C の範囲の温度で反応させるか、あるいは 5 価のバナジウム化合物を還元し、引き続きリン化合物と 60 ~ 150°C の範囲の温度で反応させる。特に、後者の 5 価のバナジウム化合物を出発原料として用いる方法が好適に用いられる。そこで、最初に、5 価のバナジウム化合物を出発原料として用いる方法について説明する。

【0044】この方法による場合、先ず、5 価のバナジウム化合物を有機溶媒中で還元して溶解させる。この還元処理により、5 価のバナジウムは +3.9 ~ 4.1 の範囲になっているものと考えられている。

【0045】本発明の有機溶媒とは、5 価のバナジウム化合物を還元し得る還元剤としての機能と反応溶媒としての機能を有するものを意味し、これらの機能を有するものであればいずれも使用することができる。この有機溶媒の代表例としては、ベンジルアルコール類、例えばベンジルアルコール、およびメチルベンジルアルコール、ジメチルベンジルアルコール、エチルベンジルアルコール、アニスアルコールなどの、単一または複数の、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基またはアルコキシ基で置換されたベンジルアルコール誘導体を挙げることができる。これらのうち、特にベンジルアルコールが好適に用いられる。

【0046】なお、ベンジルアルコール類の還元機能を損なわない範囲において、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、アミルアルコールなどの脂肪族アルコール；ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、アニスアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなどとを組み合わせ使用することもできる。

【0047】本発明の 5 価のバナジウム化合物とは、5 価のバナジウムを含む有機または、無機の化合物を意味し、その代表例としては、五酸化バナジウムおよびメタバナジン酸塩、例えばメタバナジン酸アンモニウムなどを挙げることができる。これらのうち、五酸化バナジウムが好適に用いられる。

【0048】本発明のリン化合物とは、リンを含む有機または無機の化合物を意味し、その代表例としては、オルトリン酸、ピロリン酸、垂リン酸、ポリリン酸、五酸化リンなどを挙げることができる。これらのうち、約 99% (98 ~ 101%) オルトリン酸が好適に用いられる。

【0049】したがって、本発明の好適な態様によれば、ベンジルアルコールに五酸化バナジウムを添加した後、80 ~ 150°C、好ましくは 100 ~ 130°C で攪拌下に加熱して、溶液が黒青色になりバナジウムがベンジルアルコールに完全に溶解した状態となるまでバナジウムの還元を行なう。この還元処理により、前記のように、バナジウムは +3.9 ~ 4.1 の範囲になっているものと考えられる。つぎに、オルトリン酸をベンジルアルコールに溶解した溶液を上記還元バナジウム溶液に添加し、60 ~ 150°C、好ましくは 80 ~ 140°C の範囲の温度で攪拌して反応させる。

【0050】上記還元処理において、処理温度が 80°C より低いとバナジウム化合物の還元が進まず、あるいは処理に長時間を要する。一方、処理時間が 150°C を超えると有機溶媒の酸化が進み、さらには縮合して有機溶媒と生成酸化物との分離が困難となる場合もある。いずれにしても、還元処理を 80 ~ 150°C、好ましくは 100 ~ 130°C で行なうことにより、前記の X 線回折スペクトルのパターンおよびピークの強度比を有するバナジウムーリン系酸化物が得られる。還元処理時間は、溶液が黒青色になりバナジウムが完全に溶解するまで行なうが、通常、2 ~ 10 時間で十分である。

【0051】バナジウム化合物とリン化合物との使用割合については、バナジウム / リン (原子比) として、1 / 0.9 ~ 1 / 1.2、好ましくは 1 / 0.95 ~ 1 / 1.1 となるように使用するのがよい。

【0052】上記反応において、混合攪拌を 60 ~ 150°C、好ましくは 80 ~ 140°C の温度で行なうことにより、前記の X 線回折スペクトルのパターンおよびピークの強度比を有するバナジウムーリン系酸化物が得られる。この攪拌下における反応時間は、通常、3 ~ 24 時間程度で十分である。

【0053】つぎに、出発原料として 4 価のバナジウム化合物を用いる方法について説明する。

【0054】この方法の場合、出発原料として 4 価のバナジウム化合物を用い、これを有機溶媒に溶解し、リン化合物と 60 ~ 150°C の温度で反応させる。

【0055】本発明の 4 価のバナジウム化合物とは、4 価のバナジウムを含む有機または無機の化合物を意味し、その代表例としては、二酸化バナジウム、オキシ二塩化バナジウムなどを挙げることができる。これらのうち、二酸化バナジウムが特に好適に用いられる。

【0056】この方法における、使用するリン化合物および有機溶媒ならびにバナジウム化合物とリン化合物と

の使用割合は前記方法で説明したのと同じである。

【0057】したがって、好適な態様によれば、ベンジルアルコールに二酸化バナジウムを添加した後、80～150℃、好ましくは100～130℃で攪拌下に加熱してバナジウム化合物を完全に溶解させ、次いで、オルトリン酸をベンジルアルコールに溶解した溶液を上記バナジウム化合物溶液に添加し、60～150℃、好ましくは80～140℃の範囲の温度で攪拌して反応させる。

【0058】上記溶解処理において、4価のバナジウム化合物が還元されてバナジウムが3価になることはない。これは、ベンジルアルコール類が4価のバナジウムを3価まで還元するに十分な機能がないためと考えられている。

【0059】また、上記反応において、混合攪拌を60～150℃、好ましくは80～140℃の温度で行なうことにより、前記のX線回折スペクトルのパターンおよびピークの強度比を有するバナジウム-リン系酸化物が得られる。この攪拌下における反応時間は、通常、3～24時間程度で十分である。

【0060】なお、出発原料として5価のバナジウム化合物を用いる方法および4価の化合物を用いる方法のいずれにおいても、60～150℃の温度で攪拌下に反応させた後、さらに攪拌を継続し反応生成物が沈澱するまで熟成するのがよい。反応温度が60℃未満ではバナジウム化合物とリン化合物との反応が進行し難く、一方、150℃を越えると有機溶媒の酸化が進み、さらには縮合して有機溶媒と生成酸化物との分離が困難となる場合もあるからである。

#### 【0061】工程 (2)

工程 (2) では、工程 (1) で得られた反応生成物 (沈澱物) を焼成する。

【0062】すなわち、得られる沈澱物を洗浄、濾過した後、通常、100～150℃、好ましくは120～150℃の温度で約6～24時間程度不活性ガス中、または空気気流中で乾燥し、この乾燥物を粉末状あるいは成型体とした後、空気などの酸素含有ガス雰囲気、あるいは不活性ガスと空気との混合ガス雰囲気中で350～600℃、好ましくは400～550℃の温度で約2～10時間焼成する。上記不活性ガスとしては、通常、窒素が用いられる。

#### 【0063】工程 (3)

工程 (3) における活性化の方法には特に制限はなく、この種の酸化触媒の調製において一般に用いられている活性化方法を採用することができる。例えば、工程

(2) で焼成した粉末あるいは成型体を不活性ガス気流中で600～800℃、好ましくは650～750℃の温度、あるいはブタンなどの炭化水素ガスと空気との混合ガス気流で350～600℃、好ましくは400～450℃の温度で約5～24時間、好ましくは10～24

時間処理して活性化する。

【0064】上記活性化で用いる不活性ガスとしては、通常、窒素が用いられる。また、炭化水素としては、ブタンのほかに、ブテン、ブタジエン、ペンタン、イソペンタンなどの炭素数4～5程度の炭化水素を用いることができる。活性化処理を炭化水素ガスを空気との混合ガス気流中で行なう場合、混合ガス中の炭化水素ガスの濃度は通常ブタン換算で0.5～10容量%、好ましくは1～5容量%とするのがよい。なお、不活性ガス気流中で活性化を行なう場合、処理温度を高くする必要があり、このため表面積が低下して触媒活性が低下する傾向にあるので、活性化処理は炭化水素ガスと空気との混合ガス気流中で行なうのが好ましい。

【0065】上記、調製方法1によって得られたバナジウム-リン系酸化物を触媒として使用する場合には、該酸化物を特定の形状に成形し用いることができるだけでなく、成形に際して成形助剤を添加することもできる。成形助剤として、シリカゲル、アルミナゾル、タルクなどの無機物、あるいはグラファイト、脂肪酸塩などの有機物も使用することができる。また、成形に際して、無機質の繊維を使用することもできる。

【0066】本発明の気相酸化用触媒は、単独で、またはシリカ、アルミナ、チタニア、炭化ケイ素、陶器などの担体とともに成型ないし、これらの担体に担持して使用することもできる。また、その形状についても特に制限はなく、粉末状でも、あるいは球状、円筒状、アーチ状、サドル状などに、打錠成型、押出成型などの従来公知の成型法により、成型して使用することもできる。

【0067】このバナジウム-リン系酸化物は、固体酸を示すものである。この固体酸の性質を用いて炭化水素類、特に炭素原子数3～5の脂肪族炭化水素類の部分接触気相酸化反応用の触媒として使用することができるものである。

【0068】該接触気相酸化反応としては、ブタンの酸化による無水マレイン酸の製造、イソブタンの酸化によるメタクロレインおよびメタクリル酸の製造、メタクロレインの酸化によるメタクリル酸の製造、プロパンのアンモ酸化によるアクリロニトリルの製造、イソ酪酸の酸化脱水素によるメタクリル酸の製造などの反応が挙げられる。特に、ノルマルブタンを分子状酸素の存在下に無水マレイン酸に選択酸化することに使用することができる。

【0069】本発明の気相酸化用触媒は上記バナジウム-リン系酸化物からなるものであり、この気相酸化用触媒は、バナジウム-リン系酸化物のほかに、それを特定するX線回折のピークおよびピークの強度比：I (23.0) / I (28.4) が変化しない範囲内において、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウムなどのアルカリ金属；マグネシウム、カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属；鉄、ニッケル、コバルト、ル

テニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、金、銀、銅、マンガン、タングステン、モリブデン、クロム、ヒ素、アンチモン、ビスマス、タリウム、鉛、錫などの遷移金属を含んでいてもよい。これら金属成分を添加する場合、その供給源としては、それぞれの酸化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、有機酸塩、リン酸塩などを用いることができる。

【0070】本発明の気相酸化用触媒は、前記のとおり、ブタンを気相酸化して無水マレイン酸を製造するのに特に好適に用いられる。

【0071】ブタンとしては、通常、*n*-ブタンが用いられるが、この*n*-ブタンはイソブタン、ブテン類、プロパン、ペンタン類などを少量含んでいてもよい。気相酸化に用いられる酸素源としては空気が好ましいが、純酸素でもよいし、また水蒸気、窒素などの不活性ガスで希釈して使用してもよい。通常、全原料ガス中の*n*-ブタン濃度は0.5~10容量%、好ましくは0.5~4容量%であり、酸素濃度は10~30容量%である。触媒を固定床で使用する場合、空間速度500~10000 hr<sup>-1</sup>、好ましくは1000~5000 hr<sup>-1</sup>である。反応温度は300~550℃、好ましくは300~450℃である。反応圧力は、常圧、加圧いづれでもよいが、通常は常圧で行われる。また、固定床方式の代わりに、流動床方式を採用してもよいことはもちろんである。

#### 【0072】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例および比較例における転化率、選択率および収率は次のように定義される。

【0073】転化率(モル%) = (反応したブタンのモル数/供給したブタンのモル数) × 100

選択率(モル%) = (生成した無水マレイン酸のモル数/反応したブタンのモル数) × 100

収率(モル%) = (生成した無水マレイン酸のモル数/供給したブタンのモル数) × 100

#### 実施例1

ベンジルアルコール4000mlに五酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)400gを懸濁させ、攪拌しながら120℃に保ち、5時間還元して、五酸化バナジウムを完全に溶解させた。99%オルトリン酸435.4gを1000mlのベンジルアルコールに溶解してリン酸溶液を調製し、100℃に保った。還元したバナジウムの黒青色溶液に100℃のリン酸溶液を添加し、120℃に加熱保持して、10時間攪拌したところ、濃青色沈澱物を生じた。反応液スラリーを放冷した後、生成した沈澱物を分離し、これをアセトンで洗浄し、140℃で12時間乾燥した。ついで、長さ5mm、直径5mmのペレット状に成型した。この成型体を空気気流下、500℃で4時間焼成し、さらに温度を400℃に下げた後、*n*-

ブタン濃度1.5容量%の*n*-ブタンと空気との混合ガス気流下に切り換えた後、500℃まで1℃/分で昇温し、500℃で12時間の活性化処理を行なった。上記のようにして得られたバナジウム-リン系酸化物のX線回折スペクトルを図1に示す。このX線回折スペクトルに示されるように、上記バナジウム-リン系酸化物は回折角2θ(±0.2°)が18.5°、23.0°、28.4°、29.9°および43.1°の主要ピークを有し、ピークの強度比:I(23.0)/I(28.4)は0.5であった。

【0074】上記バナジウム-リン系酸化物100gを直径25mm、長さ300mmの流通式反応器に充填し、これに*n*-ブタン濃度1.5容量%の*n*-ブタンと空気との混合ガスを空間速度2000 hr<sup>-1</sup>で導入し、反応温度385℃および390℃で、*n*-ブタンの気相酸化を行った。結果を表1に示す。

#### 【0075】比較例1

イソブチルアルコール4000mlに五酸化バナジウム400gを懸濁させ、攪拌しながら105℃に保ち、12時間還元したが、五酸化バナジウムの還元は完全には進行しなかった。99%オルトリン酸435.4gを1000mlのイソブチルアルコールに溶解してリン酸溶液を調製し、100℃に保った。バナジウム溶液に100℃のリン酸溶液を添加し、105℃に加熱保持し10時間攪拌したところ濃青色沈澱物を生じた。反応液スラリーを放冷し、生成した沈澱物を分離した後、アセトンで洗浄し、140℃で12時間乾燥した。ついで、長さ5mm、直径5mmに成型した。この成型体を実施例1と同様にして焼成および活性化処理を行った。

【0076】上記のようにして得られたバナジウム-リン系酸化物のX線回折スペクトルを図2に示す。このX線回折スペクトルに示されるように、上記バナジウム-リン系酸化物は、回折角2θ(±0.2°)が、18.5°、23.0°、28.4°、29.9°および43.1°の主要ピークを有するが、ピークの強度比:I(23.0)/I(28.4)は1.3であった。

【0077】上記バナジウム-リン系酸化物を用い、また反応温度を表1に示す温度に変更した以外は実施例1と同様にして*n*-ブタンの気相酸化を行った。結果を表1に示す。

#### 【0078】実施例2

ベンジルアルコール4000mlに五酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)400gを懸濁させ、攪拌しながら130℃に保ち、3時間還元して、五酸化バナジウムを完全に溶解させた。99%オルトリン酸500.7gを1000mlのベンジルアルコールに溶解してリン酸溶液を調製し、80℃に保った。還元したバナジウムの黒青色溶液に80℃のリン酸溶液を添加し、110℃に加熱保持して、10時間攪拌したところ、濃青色沈澱物を生じた。反応液スラリーを放冷した後、生成した沈澱物を分



離し、これをアセトンで洗浄し、140℃で12時間乾燥した。ついで、長さ5mm、直径5mmのペレット状に成型した。この成型体を実施例1と同様にして焼成および活性化処理を行なった。

【0079】上記のようにして得られたバナジウムーリン系酸化物のX線回折スペクトルを図3に示す。このX線回折スペクトルに示されるように、上記バナジウムーリン系酸化物は回折角 $2\theta$  ( $\pm 0.2^\circ$ ) が18.5°、23.0°、28.4°、29.9° および43.1° の主要ピークを有し、ピークの強度比: I (23.0) / I (28.4) は0.5であった。

【0080】上記バナジウムーリン系酸化物を用い、また反応温度を表1に示す温度に変更した以外は実施例1と同様にしてn-ブタンの気相酸化を行った。結果を表1に示す。

#### 【0081】実施例3

ベンジルアルコール4000mlに二酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 400gを懸濁させ、攪拌しながら130℃に保ち、2時間還元して、二酸化バナジウムを完全に溶解させた。99%オルトリン酸477.4gを1000mlのベンジルアルコールに溶解してリン酸溶液を調製

し、80℃に保った。バナジウム化合物の黒青色溶液に80℃のリン酸溶液を添加し、110℃に加熱保持して、10時間攪拌したところ濃青色沈澱物を生じた。反応液スラリーを放冷した後、生成した沈澱物を分離し、これをアセトンで洗浄し、140℃で12時間乾燥した。ついで、長さ5mm、直径5mmに成型した。この成型体を実施例1と同様にして焼成、活性化処理を行なった。

【0082】上記のようにして得られたバナジウムーリン系酸化物のX線回折スペクトルを図4に示す。このX線回折スペクトルに示されるように、上記バナジウムーリン系酸化物は回折角 $2\theta$  ( $\pm 0.2^\circ$ ) が18.5°、23.0°、28.4°、29.9° および43.1° の主要ピークを有し、ピークの強度比: I (23.0) / I (28.4) は0.6であった。

【0083】上記バナジウムーリン系酸化物を用い、また反応温度を表1に示す温度に変更した以外は実施例1と同様にしてn-ブタンの気相酸化を行った。結果を表1に示す。

#### 【0084】

#### 【表1】

	反応温度 (℃)	n-ブタン 転化率 (モル%)	無水マレイ ン酸収率 (モル%)	無水マレイ ン酸選択率 (モル%)
実施例1	385	81.2	54.6	67.2
	390	84.8	55.2	65.1
比較例1	400	80.5	47.1	58.5
	410	84.2	47.3	56.2
実施例2	390	77.9	50.4	64.7
	400	83.4	52.6	63.1
実施例3	385	80.5	54.5	67.7
	390	84.1	55.1	65.5

#### 【0085】

【発明の効果】本発明のバナジウムーリン系酸化物は、気相酸化用触媒として優れた活性を示す。例えば、ブタンを気相酸化して無水マレイン酸を製造するに当たり、従来の触媒に比べ、低い反応温度でも高い触媒活性を示し、高選択率、ひいては高収率で無水マレイン酸を製造することが可能となる。このため、無水マレイン酸の工業的製造において、製造原価を著しく低減させることができる。

【0086】また、本発明のバナジウムーリン系酸化物は、その触媒性能に関し、再現性よく製造することができる。このため、目的生成物の収率がロットによって変動することはなく、高い信頼性をもって、かつ高収率で気相酸化反応を行なうことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたバナジウムーリン系酸化物のX線回折スペクトル(対陰極Cu-K $\alpha$ )である。横軸は回折角 $2\theta$ であり、縦軸はピーク強度(cps)である。

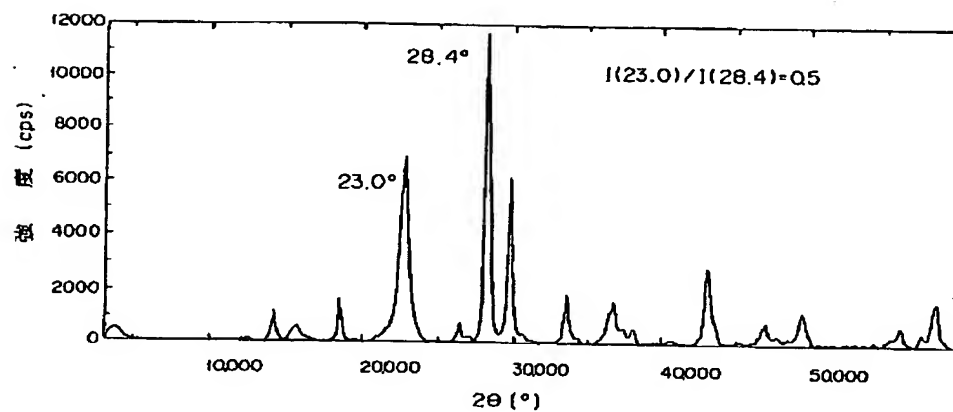
【図2】比較例1で得られたバナジウムーリン系酸化物のX線回折スペクトル(対陰極Cu-K $\alpha$ )である。横軸および縦軸は図1と同じである。

【図3】実施例2で得られたバナジウムーリン系酸化物のX線回折スペクトル(対陰極Cu-K $\alpha$ )である。横軸および縦軸は図1と同じである。

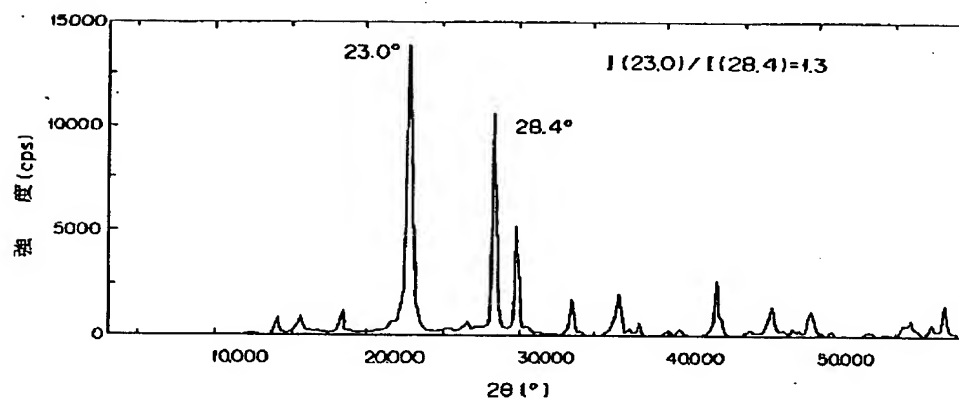
【図4】実施例3で得られたバナジウムーリン系酸化物のX線回折スペクトル(対陰極Cu-K $\alpha$ )である。横軸および縦軸は図1と同じである。



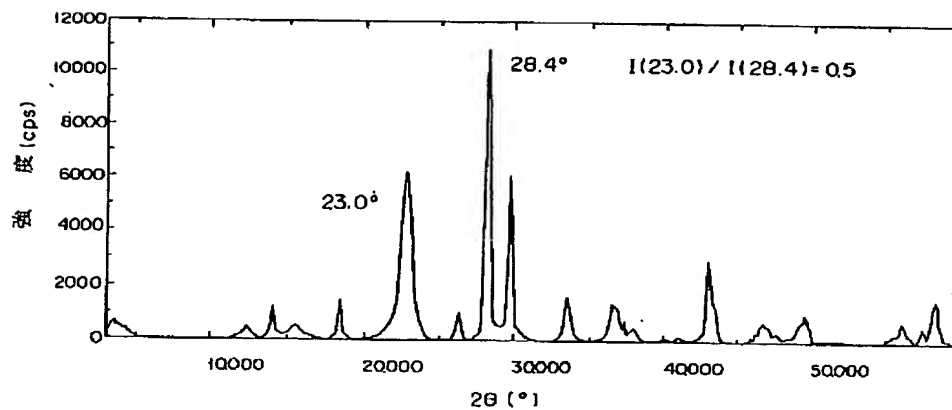
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

